

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 22420071150855

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

浙江近岸海域沉积物中氮的形态研究

Study on the forms of nitrogen in the Sediments from the
Zhejiang offshore

吴烨飞

指导教师姓名: 郑爱榕 教授

专 业 名 称: 海 洋 化 学

论文提交日期: 2010 年 6 月

论文答辩时间: 2010 年 6 月

2010 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录	
摘 要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪论	1
1.1 研究目的及意义.....	1
1.2 国内外研究现状.....	1
1.2.1 海洋沉积物中氮的研究概况.....	1
1.2.2 沉积物中氮形态的研究进展.....	6
1.3 研究内容与技术路线.....	8
1.4 样品的采集与分析测定.....	9
1.4.1 浙江近岸海域自然环境概况.....	10
1.4.2 站位布设与样品的采集.....	12
1.4.3 实验方法.....	12
第二章 浙江近岸海域表层沉积物中氮的形态研究	16
2.1 浙江沿岸海域表层沉积物中各形态氮的平面分布特征.....	16
2.1.1 离子交换态氮（IEF-N）	16
2.1.2 碳酸盐结合态氮（CF-N）	16
2.1.3 铁锰氧化物结合态氮（IMOF-N）	25
2.1.4 有机态和硫化物结合态氮（OSF-N）	25
2.1.5 总氮（TN）	25
2.2 影响沉积物中各形态氮分布的因素.....	28
2.2.1 沉积环境的影响.....	28
2.2.2 上覆水体的理化因子的影响.....	29
2.2.3 不同形态氮之间的相互影响.....	31
2.2.4 部分重金属元素的影响.....	31
2.3 小结.....	32
第三章 长江口柱状沉积物中氮的形态研究	34

3.1 长江口柱状样的沉积速率.....	34
3.2 长江口柱状沉积物中各形态氮的含量及垂直变化.....	35
3.2.1 离子交换态氮 (IEF-N)	44
3.2.2 碳酸盐结合态氮 (CF-N)	44
3.2.3 铁锰氧化物结合态氮 (IMOF-N)	44
3.2.4 有机态和硫化物结合态氮 (OSF-N)	45
3.2.5 总氮 (TN)	45
3.3 长江口柱状样沉积物中氮的早期成岩作用.....	46
3.3.1 有机氮的降解.....	46
3.3.2 各种形态氮的埋藏.....	47
3.4 有机质来源地判断.....	48
3.5 长江口柱状沉积物中不同时期氮的变化趋势.....	50
3.6 总结.....	51
第四章 浙江近岸海域柱状沉积物中氮的形态研究	53
4.1 浙江近岸海域柱状沉积物的沉积速率.....	53
4.2 浙江近岸海域柱状沉积物中各形态氮的含量及垂直变化.....	54
4.2.1 离子交换态氮 (IEF-N)	66
4.2.2 碳酸盐结合态氮 (CF-N)	66
4.2.3 铁锰氧化物结合态氮 (IMOF-N)	66
4.2.4 有机态和硫化物结合态氮 (OSF-N)	67
4.2.5 总氮 (TN)	67
4.3 浙江近岸海域柱状样沉积物中氮的早期成岩作用.....	67
4.3.1 有机氮的降解.....	67
4.3.2 沉积物中各形态氮的埋藏.....	68
4.4 有机质来源地判断.....	69
4.5 浙江近岸柱状沉积物中不同时期氮的变化趋势.....	70
4.6 总结.....	72
第五章 总结	74
5.1 研究成果.....	74

5.2 本研究的不足.....	76
参考文献.....	77
硕士学习期间发表论文情况	84
致 谢.....	85

厦门大学博硕士论文摘要库

CONTENT

Abstract (in Chinese)	I
Abstract (in English)	II
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Research purpose and significance	1
1.2 Research status at home and abroad	1
1.2.1 Research outline of the marine sediment	1
1.2.2 Progress in research of the forms of nitrogen in the sediment	6
1.3 Research contents and technical route	8
1.4 Collection of samples and analysis	9
1.4.1 Introduction of geographical environment of Zhejiang offshore	10
1.4.2 Location of the investigation spots and collection of samples	12
1.4.3 Experimental methods	12
Chapter 2 The research of nitrogen forms in the surface sediment from Zhejiang offshore	16
2.1 The distribution of different forms of nitrogen in the surface sediment in Zhejiang offshore	16
2.1.1 Ion-exchangeable form (IEF-N)	16
2.1.2 Carbonate form (CF-N)	16
2.1.3 Iron-manganese oxides form (IMOF-N)	25
2.1.4 Organic matter-sulfide form (OSF-N)	25
2.1.5 Total nitrogen (TN)	25
2.2 The factors affected the distribution of the different forms of nitrogen ...	28
2.2.1 The influence of sediment conditions	28
2.2.2 The influence of physical and chemical factor of overlying water	29
2.2.3 Interaction between different forms of nitrogen	31
2.2.4 The influence of some heavy metals	31
2.3 Summary	32
Chapter 3 The research of nitrogen forms in the core sediment from Changjiang estuary	34
3.1 The deposition rates of the core sediment from Changjiang estuary	34

3.2 The concentration and vertical distribution of nitrogen forms in the core sediment from Changjiang estury	35
3.2.1 Ion-exchangeable form (IEF-N)	44
3.2.2 Carbonate form (CF-N).....	44
3.2.3 Iron-manganese oxides form (IMOF-N).....	44
3.2.4 Organic matter-sulfide form (OSF-N)	45
3.2.5 Total nitrogen (TN)	45
3.3 Early diagenosis of N in the core sediment from Changjiang estuary	46
3.3.1 Organic nitrogen degradation.....	46
3.3.2 Burial of different form nitrogen	47
3.4 Judge of the source of organic matter	48
3.5 The changes of the nitrogen in different periods in the core sediment form Changjiang estuary	50
3.6 Summary.....	51
Chapter 4 The research of nitrogen forms in the core sediment from Zhejiang offshore	53
4.1 The deposition rates of the core sediment from Zhejiang offshore	53
4.2 The concentration and vertical distribution of nitrogen forms in the core sediment from Zhejiang offshore.....	54
4.2.1 Ion-exchangeable form (IEF-N)	66
4.2.2 Carbonate form (CF-N).....	66
4.2.3 Iron-manganese oxides form (IMOF-N).....	66
4.2.4 Organic matter-sulfide form (OSF-N)	67
4.2.5 Total nitrogen (TN)	67
4.3 Early diagenosis of N in the core sediment from Zhejiang offshore	67
4.3.1 Organic nitrogen degradation.....	67
4.3.2 Burial of different form nitrogen	68
4.4 Judge of the source of organic matter	69
4.5 The changes of the nitrogen in different periods in the core sediment from Zhejiang offshore	70
4.6 Summary.....	72
Chapter 5 Conclusions	74

5.1 Main conclusions.....	74
5.2 Research shortage and difficulties.....	76
Reference	77
Publications in the Period of M.S.education	84
Acknowledgement.....	85

厦门大学博士论文摘要库

摘 要

本文应用分级浸取法对浙江近岸海域表层和柱状沉积物中氮的赋存形态研究,探讨了不同形态氮的生物地球化学行为。得到的主要结论包括:

1. 浙江近岸海域表层沉积物中,四种形态氮与沉积物的结合强弱顺序为 IEF-N<CF-N<IMOF-N<OSF-N, 含量大小顺序为 OSF-N>IMOF-N>IEF-N>CF-N。各形态氮在时间尺度上对氮循环的绝对贡献大小与其在沉积物中的含量大小相同。

2. 对沉积物中影响各种形态氮分布的环境因素的分析表明,沉积物粒度和有机碳含量对不同形态氮的影响较显著;上覆水温度、盐度和 NO_3^- 影响 IEF-N 和 OSF-N 分布;DO 含量是影响 OSF-N 形成和释放的显著因素;Cu、Pb、Cr、As、Zn、Fe、Mn 与 TN 和 IEF-N 显著正相关;Pb、Cr、Zn、Fe、Mn 与 OSF-N 显著正相关。

3. 用 ^{210}Pb 测年法测得浙江近岸海域 5 个柱状样的沉积速率为: 1.09 cm/a~2.44 cm/a, 平均值为 1.63 cm/a。

4. 由于沉积环境的不同,导致 5 个站位柱状沉积物中不同形态氮的含量和垂直分布特征各不相同。

5. 各柱样有机氮降解速率在表层或次表层随深度增加快速下降,之后保持稳定的结果表明有机氮降解主要发生在沉积物表层和次表层。

6. 用柱样沉积物中 OC/TN 的垂直分布估算了陆源输入和海洋自生有机碳在 5 个站位沉积物有机碳中所占的比例,结果表明陆源输入占 50.5%~74.0%,平均值为 65.7%。

7. 由于地理环境不同,各柱样中总氮含量随年代变化有明显的区域特征,柱样 SH3110 和 SH3111 总氮含量的高值与长江较大输沙量的年份具有一致性,表明浙江近岸海域,总氮含量在最近二三十年快速增长。

关 键 字: 浙江近岸; 沉积物; 氮的赋存形态; 地球化学特征

Abstract

Based on the sequential extract processes, the different forms of nitrogen in the surface and core sediments of Zhejiang offshore and their functions in nitrogen biogeochemical cycling are studied in this thesis. The major conclusions are as follows:

1. The degrees of the four nitrogen forms linking with sediments are different. The sequence is $\text{IEF-N} < \text{CF-N} < \text{IMOF-N} < \text{OSF-N}$, and the sequence of the content in sediments is $\text{OSF-N} > \text{IMOF-N} > \text{IEF-N} > \text{CF-N}$. The absolute contribution of each state in time scale is consistent with its content in sediment.

2. The factors to affect the distributions of different forms of nitrogen are discussed, and the results show that distributions of different forms of nitrogen are influenced greatly by the sediment grain size and the content of organic carbon; the water temperature, salinity and concentration of NO_3^- of the overlying water affect the distribution of IEF-N and OSF-N; DO is the predominant factors to affect the formation and release of OSF-N; Cu, Pb, Cr, As, Zn, Fe, Mn are significant positive correlation with IEF-N and TN; Pb, Cr, Zn, Fe, Mn are significant positive correlation with OSF-N.

3. Based on the analysis of ^{210}Pb radioactivity, the deposition rates of 5 cores collected from Zhejiang offshore are determined, and the results show that deposition rate is about $1.13 \text{ cm/a} \sim 2.44 \text{ cm/a}$, average value is 1.63 cm/a .

4. The concentration and vertical distribution of nitrogen forms in sediments obviously show different characteristics for the difference in deposition conditions.

5. The decomposable velocity constant of organic nitrogen is rapidly declined as the depth lowering in surface or sub-surface sediment, and then it remains stable. It shows the degradation of organic nitrogen is mainly in the up layer of the core sediments.

6. The distributions of OC/TN values of the organic matters in the five cores are researched, and the OC/TN ratios of terrestrial and marine genous carbon to the total organic carbon are calculated. The result is that the proportions of terrestrial genous carbon is about $50.5\% \sim 74.0\%$, average value is 65.7% .

7. The changes of the total nitrogen in different periods in the core sediments show obvious regional characteristics for the difference in geographic environment. The

high value of the total nitrogen is consistent with the year where the high sediment loads happened in Changjiang.

Keywords: Zhejiang offshore; Sediment; Speciation of nitrogen; Biogeochemical cycling

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

1.1 研究目的及意义

浙江近岸海域多河口、海湾、浅海和潮间带滩涂，长江冲淡水、浙闽沿岸流和上升流等将大量的营养物质输入这一海区，常年具有较高的初级生产力，海洋生物资源极为丰富，拥有著名的舟山渔场等，海洋水产捕捞业和养殖业是浙江沿海地区重要的传统产业。由于沿海城市的不断扩张和经济的飞速发展，长江等径流携带的大量营养盐和工业废水、生活污水的污染物的排入，给浙江省近岸海域的调控能力带来了巨大压力。从20世纪60年代末至今，浙江近岸海域水体富营养化严重，已成为我国典型的赤潮高发区，对海域生态环境产生了重大影响，给浙江省的渔业生产等造成巨大的经济损失。而氮是浮游植物生长必需的营养元素，也是引起水体富营养化的主要因素之一。由地面径流输入海洋的氮元素，大部分以沉积氮这样一种相对稳定的过渡态贮存于近岸沉积物中，沉积氮在生物作用以及外来扰动条件下会再悬浮，重新进入水体参与循环^[1]。因此近海沉积物是海洋水体中氮的重要源和汇，而沉积物中氮的形态直接影响氮元素参与生物地球化学循环的进程和途径，以及对氮循环的贡献大小。

近年来已对长江口及其邻近海域开展了较多的水体营养盐时空分布、入海通量、混合行为等研究工作，也对沉积物中的各形态磷的生物地球化学行为进行了较多研究工作，但对该区域尤其是浙江近岸海域沉积环境中表层沉积物中氮和柱状沉积物中氮的形态研究还很少。

本文探讨分析了浙江近岸海域表层沉积物和柱状沉积物中不同形态氮的含量和分布特征，并对其分布的影响因素和早期成岩过程进行了讨论，旨在揭示氮在浙江近岸这一特殊沉积环境中存贮、释放、埋藏通量及生物可利用性等的生物地球化学行为和潜在的生态功能，为进一步认识氮在海洋沉积物中的迁移、分布、富集、转化和再生规律提供参考，为浙江省近岸海域资源的合理利用和环境保护及建立沉积物质量评价方法提供科学依据。

1.2 国内外研究现状

1.2.1 海洋沉积物中氮的研究概况

海洋中的氮是浮游植物赖以生存的营养元素，在生物生产活动中起了重要作用，初级生产力通常以氮化合物的数量和质量为基础，因此氮是海洋浮游植物生

长的限制性因子。沉积物作为氮的重要贮库，既可以成为氮的源，也可以是氮的汇，在近岸海洋生态环境（水深小于50m）沉积物氮的再生释放过程提供20%~80%的氮供浮游植物正常生长繁衍^[2, 3]，在整个海洋氮循环中起了重要的作用。海洋沉积物尤其是河口及近岸区的沉积物被认为是有机质矿化活跃的地区^[4, 5]。图1.2-1是沉积物中氮的循环和转化示意图。它包括了一系列复杂的生物地球化学反应，如氨化作用或矿化作用、硝化作用、反硝化作用、 NO_3^- 的氨化反应。这一循环过程通常包括两个方面：一是沉积物中有机质矿化向水体释放再生的营养物质；二是海底对营养物的保留，对氮而言其保留过程为深层埋葬及反硝化作用^[6]。

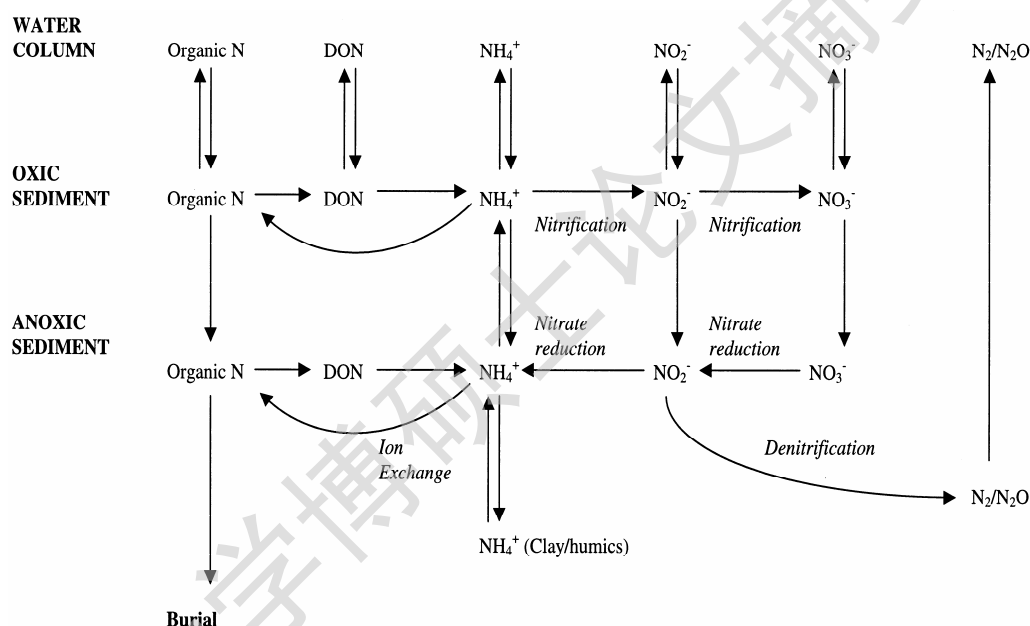


图 1.2-1 海洋沉积物中氮循环图示（摘自 R.A.Herbert^[5]）

Fig. 1.2-1 Schematic representation of nitrogen cycling in coastal sediments

1.2.1.1 氨化作用

有机质的矿化与降解作用是沉积物中氮循环的驱动力^[2, 7]。近岸海域营养物质的再生受控于沉积物中有机物质的结构性质和输入量、微生物群落的生理特性、溶解氧、温度等主要因素。其中沉降有机质的结构特性与其来源有关，并决定了矿化的快慢^[8]。藻类沉积碎屑物含有 25%~30%的纤维素，其中 8%为木质素，因此它的矿化速率比含氮成分高的浮游植物类的有机质慢。很多研究发现沉积物中含有氨基酸，嘌呤、嘧啶和尿素时，它们会马上被微生物菌群降解，而且

Jorgensen^[9]在研究以 *Posidonia oceanica* 和 *Cymodocea nodosa* 两种海草沉降为主的沉积物时发现, 氨基酸氨化作用产生的氨占沉积物中再生氨的 25%。在很多海域由沉积物中的再生的 NH_4^+ 提供浮游植物的氮源, Dennison 等^[10]发现在 Massachusetts 洲的港湾氨再生速率高, 足够提供该海域大叶草同化所需的氮素, 同样 Lizumi 等^[11]在阿拉斯加的 Izembek 泻湖也发现了相同的情况。

通常有机氮的降解速率通过矿化产生的氨的通量来计算, 归纳起来主要有两种, 一是实验室对沉积物的静态培养或现场原位模拟, 并测量沉积物间隙水中 NH_4^+ 的含量梯度和通量。二是利用 ^{15}N - NH_4^+ 同位素稀释法, 该方法能够测得总的矿化速率和净矿化速率, 前者指沉积物中的氮从一种形式转化为另一种形态的实际转化率, 后者是通过测定单位时间内被转化的氮形态含量净下降或转化生成的氮形态含量净增加量获得。

1.2.1.2 硝化作用

沉积物中再生的 NH_4^+ 在进入上覆水体之前易通过海洋细菌 *Nitrosomonas* (亚硝基单孢菌) 和 *Nitrobacter* (硝化细菌) 的作用被氧化成 NO_2^- , 并进一步被氧化成为 NO_3^- , 这一过程被称为硝化作用。硝化作用不仅对海洋生物生产具有重要影响, 而且衔接了氮的矿化再生与反硝化这一去营养化作用^[12]。硝化作用和反硝化之间存在着某种耦合关系—即反硝化所需的氮源主要来源于 NH_4^+ 经硝化作用产生的 NO_3^- ^[13], 硝化-反硝化作用之间耦合关系促使了水中的无机氮转化为 N_2 而迁移出海洋。

有两类微生物菌群参与了硝化作用, 分别为氨氧化细菌 (AOB) 和亚硝酸盐氧化细菌 (NOB), 其中氨氧化细菌参与了将氨氧化为亚硝酸盐的步骤被认为是硝化反应的限速步骤, 其数量和活性对硝化过程的意义更为重要^[14]。基于 16S rRNA 基因序列同源性的系统发育分析表明, 环境中的氨氧化细菌主要属于 γ -变形性细菌和 β -变形性细菌两个亚纲^[15], 现在通过对微生物学和环境学的研究, 发现对氨氧化细菌多样性的研究不够完善, 变形性细菌只是氨氧化细菌群落中的一员。

硝化作用主要发生在沉积物-水界面, 研究发现在河流湖泊中, 沉积物的硝化速率高于水体。目前有许多测定方法用来计算沉积物中的硝化速率, 如 ^{15}N 同位素法, 硝化抑制剂法。 ^{15}N 同位素法不仅能够测得硝化、反硝化速率, 还能测定两者的耦合程度。添加抑制剂法是通过抑制氨氧化细菌中氨单加氧酶的活

性,从而抑制硝化作用的第一步(NH_4^+ 氧化为 NO_2^-)^[16]。通常用氯啉、硫脲、乙炔作为测定海洋沉积物中硝化速率的抑制剂。有研究发现,如果不考虑地理位置,沉积物类型和测量方法,各海区的硝化速率基本一致,但是同个海区不同季节的硝化速率差很多^[5],而且大部分海区硝化速率最大值出现在6~7月,因为随着温度的升高,沉积物中可渗透的氧气含量不足,硝化作用要与矿化作用共同竞争氧气,提高了沉积物中硫化物浓度,抑制了硝化细菌的生长。因此温度在硝化作用中起了重要的作用。

已有研究表明温度、光照、溶解氧(DO)、溶解无机氮(DIN)浓度、硫化物浓度和水体停留时间等都是影响河口沉积物硝化反应速率的主要环境因子^[17-23]。有研究者在调查环境如何影响群落结构形成时发现影响硝化速率的环境因子同样影响氨氧化菌群成分^[24-28]。但是到现在为止却很少有关于河口环境因子与群落结构和活动的相关文章。很长一段时间内研究人员都一直认为硝化作用受变形性菌群抑制^[29],但是最近有研究发现在陆地和海洋环境中古细菌是控制硝化作用的主要微生物群落^[30-33]。

1.2.1.3 反硝化作用和 NO_3^- 氨化作用

硝化作用产生的 NO_3^- 作为电子的接受体被还原成 N_2 ,或 NH_4^+ ,前者为反硝化作用,后者称 NO_3^- 氨化作用。反硝化作用在沉积物氮循环系统中起了非常重要的作用,因为它通过厌氧细菌把硝酸盐或亚硝酸盐转化成 N_2 排入大气中,从而降低了水体中营养盐的负荷水平,缓解了由于人类活动造成的近岸海域富营养化进程^[34-36]。

海洋中氮的反硝化速率测定方法有许多,包括质量平衡法(通过氮输入和输出的不同计算反硝化速率)、 N_2 通量法、乙炔抑制法(ATI)、 ^{15}N 同位素法、微电极法(用乙炔抑制,连接 $\text{O}_2/\text{N}_2\text{O}$ 微电极测定或用微传感器测 NO_3^- 剖面计算反硝化速率)和孔隙水剖面成岩模型法^[5],其中乙炔抑制法和 ^{15}N 同位素法既可以测定反硝化速率,又可以测定硝化速率。而且乙炔抑制法因其简单、灵敏、价格低廉等优点成为测定海洋生态系统沉积物-水界面反硝化速率最常用的方法,但是此法最明显的缺点就是当沉积物中的 NO_3^- 浓度很低时($<10\text{ }\mu\text{mol}$),乙炔的抑制作用不完全,反硝化速率会比实际低30%~50%。研究人员用乙炔抑制法和 ^{15}N 同位素法同时测量同一海域沉积物的反硝化速率,发现乙炔抑制法测得结果比 ^{15}N 同位素法低45%。 ^{15}N 同位素法是很好的分析技术,不仅能精确测定反硝化速

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库